



P.B.5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Europäisch s
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

European
Patent Office

Branch at
The Hague
Search
division

Offic européen
des brevets

Département à
La Haye
Division de la
recherche

Cresswell, Thomas Anthony
J.A. KEMP & CO.
14 South Square
Gray's Inn
London WC1R 5JJ
GRANDE BRETAGNE

J.A. KEMP & Co.

Rec'd. 28 NOV 2002

Action by.....

Datum/Date

27.11.02

Zeichen/Ref./Réf.

N.85164

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°

01947971.6-2102-JP0106002

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

Mitsui Chemicals, Inc.

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	US 5 552 465 A (WITMANN DIETER ET AL) 3 September 1996 (1996-09-03) * column 1, line 8 - column 2, line 9 * * abstract; claims 1,2; examples 1-4 *	1-5	C08L59/00 C08L67/02 C08L67/03 H01B3/42 C08L51/04
X	EP 0 787 769 A (GEN ELECTRIC) 6 August 1997 (1997-08-06) * page 2, line 20 - line 43 * * abstract; claims 1-10; examples 1-5 *	1-5	C08J11/06 C08L25/08 C08L23/00 C08L25/16 C08L51/00
X	EP 0 599 292 A (YAZAKI CORP) 1 June 1994 (1994-06-01) * page 3, line 40 - page 4, line 19 * * abstract; claims 1,2; examples 1,2 *	1-5	
X	WO 93 08234 A (DU PONT) 29 April 1993 (1993-04-29) * page 3, line 9 - page 4, line 25 * * abstract; claims 1-15; examples 1-19 *	1-5	
X	EP 0 388 388 A (MONSANTO CO) 19 September 1990 (1990-09-19) * page 2, line 46 - page 3, line 54 * * abstract; claims 1-11; examples 1-5 *	1-5	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7) C08L H01B C08J
X	EP 0 322 095 A (UNIROYAL CHEM CO INC) 28 June 1989 (1989-06-28) * page 3, line 49 - page 4, line 52 * * abstract; claims 1-6; examples 15-44 *	1-5	
X	US 4 397 986 A (HORNBAKER EDWIN D) 9 August 1983 (1983-08-09) * column 1, line 46 - column 3, line 45 * * abstract; claims 1-18; examples 1-8 *	1-5	
-/-			
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 11 November 2002	Examiner Glomm, B
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X: particularly relevant if taken alone Y: particularly relevant if combined with another document of the same category A: technological background O: non-written disclosure P: intermediate document T: theory or principle underlying the invention E: earlier patent document, but published on, or after the filing date O: document cited in the application L: document cited for other reasons &: member of the same patent family, corresponding document			

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C04)



European Patent
Office

**SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number
EP 01 94 7971

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 249 (C-0948), 8 June 1992 (1992-06-08) & JP 04 055459 A (SUMITOMO NAUGATUCK CO LTD), 24 February 1992 (1992-02-24) * abstract *	1-5	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 11 November 2002	Examiner Glömm, B
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X: particularly relevant if taken alone Y: particularly relevant if combined with another document of the same category A: technological background O: non-written disclosure P: intermediate document T: theory or principle underlying the invention E: earlier patent document, but published on, or after the filing date O: document cited in the application L: document cited for other reasons &: member of the same patent family, corresponding document			

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C04)

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 01 94 7971

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

11-11-2002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5552465	A	03-09-1996	DE 4033806 A1	30-04-1992
			DE 59107649 D1	09-05-1996
			EP 0482451 A2	29-04-1992
			ES 2084748 T3	16-05-1996
			JP 3242960 B2	25-12-2001
			JP 5017678 A	26-01-1993
EP 0787769	A	06-08-1997	DE 69715695 D1	31-10-2002
			EP 0787769 A2	06-08-1997
			JP 9302206 A	25-11-1997
EP 0599292	A	01-06-1994	JP 2725751 B2	11-03-1998
			JP 6163104 A	10-06-1994
			DE 69311268 D1	10-07-1997
			DE 69311268 T2	25-09-1997
			EP 0599292 A1	01-06-1994
			US 5442000 A	15-08-1995
WO 9308234	A	29-04-1993	AT 157385 T	15-09-1997
			AU 661069 B2	13-07-1995
			AU 2898992 A	21-05-1993
			BR 9206782 A	30-05-1995
			CA 2122042 A1	29-04-1993
			DE 69221889 D1	02-10-1997
			DE 69221889 T2	02-04-1998
			EP 0614475 A1	14-09-1994
			ES 2106201 T3	01-11-1997
			JP 3310286 B2	05-08-2002
			JP 7500369 T	12-01-1995
			KR 242280 B1	02-03-2000
			MX 9206110 A1	01-08-1993
			WO 9308234 A1	29-04-1993
			US 5824412 A	20-10-1998
EP 0388388	A	19-09-1990	US 5162416 A	10-11-1992
			AT 115989 T	15-01-1995
			CA 2012387 A1	17-09-1990
			DE 69015232 D1	02-02-1995
			DE 69015232 T2	03-08-1995
			EP 0388388 A2	19-09-1990
			JP 1962513 C	25-08-1995
			JP 2281065 A	16-11-1990
			JP 6089230 B	09-11-1994
EP 0322095	A	28-06-1989	MX 173776 B	25-03-1994
			US 4895899 A	23-01-1990

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 01 94 7971

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

11-11-2002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0322095	A		CA 1324226 A1	09-11-1993
			EP 0322095 A2	28-06-1989
			JP 1203459 A	16-08-1989
			JP 1937927 C	09-06-1995
			JP 6068064 B	31-08-1994
US 4397986	A	09-08-1983	NONE	
JP 04055459	A	24-02-1992	JP 2747738 B2	06-05-1998
			AU 639805 B2	05-08-1993
			AU 7999391 A	23-01-1992
			CA 2065321 A1	26-12-1991
			DE 69113583 D1	09-11-1995
			DE 69113583 T2	02-05-1996
			EP 0489172 A1	10-06-1992
			WO 9200351 A1	09-01-1992
			KR 180043 B1	15-05-1999
			US 5290855 A	01-03-1994

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/06397 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 59/00, 67/02 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平野英樹 (HIRANO, Hideki) [JP/JP]. 竹内邦彦 (TAKEUCHI, Kuni-hiko) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06002
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 11 日 (11.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目 13 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): KR, US.
特願2000-216332 2000 年 7 月 17 日 (17.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN SLIDING PROPERTIES

(54) 発明の名称: 摺動性に優れる熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition comprising 100 parts by weight of a polyacetal resin or a thermoplastic aromatic polyester resin, 0.1 to 20 parts by weight of a graft copolymer composed of a backbone of an olefinic polymer and a vinylic (co)polymer component comprising one or more vinyl compounds and being grafted onto the backbone, and 0.1 to 10 parts by weight of a liquid ethylene/α-olefin random copolymer comprising ethylene and C₃₋₂₀ α-olefin and having specific physical properties. This composition little stains molds, and exhibits excellent moldability and frictional wear characteristics and good impact resistance.

(57) 要約:

本願発明は、ポリアセタール樹脂又は熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂 100 重量部、オレフィン系重合体を幹ポリマーとし 1 種以上のビニル化合物からなるビニル系 (共) 重合体成分がグラフト重合されたグラフト共重合体 0.1 ~ 20 重量部、エチレンと炭素数 3 ~ 20 の α-オレフィンとからなり特定の物性を有する液状エチレン・α-オレフィンランダム共重合体 0.1 ~ 10 重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物を提供する。

当該組成物は、金型汚染が少なく、成形性に優れ、優れた摩擦摩耗特性を有し、良好な耐衝撃性を示すものである。



WO 02/06397 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

摺動性に優れる熱可塑性樹脂組成物

技術分野

本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは得られる成型品が摺動性および摩擦摩耗特性に優れ、かつ外観、成型性および金型離型性が良好で、金型汚染の少ない樹脂組成物に関する。

背景技術

ポリアセタール樹脂や熱可塑性芳香族ポリエステル、特にポリブチレンテレフタレート樹脂などは、優れた機械物性や耐薬品性を有する汎用エンジニアリングプラスチックとして、自動車工業分野や電気、電子工業分野などの各種工業分野で広く使用されている。これらの樹脂は、特に摩擦摩耗特性において高い特性を有することから、電気・電子機器のギヤ、カム等の機構部品やコネクタ、スイッチ部品等の摺動部材料として多く使用されている。

しかしながら、電気・電子機器の小型化、高性能化に伴い、使用される機構部品への要求性能の高度化が進み、摩擦摩耗特性についても従来樹脂自体が有する特性のみでは十分とは言えなくなってきた。

そこで、従来は摺動性改良剤としてのグリースなどを、成型品表面に塗布または含浸させる方法が使用されてきたが、成型品表面にしみ出たグリースが周囲の部品を汚したり、摺動性改良剤としての

効果の持続性が充分でないなどの課題があった。

これとは別に、フッ素系樹脂やシリコンオイル、オレフィン重合油などの合成油を添加剤として成型用樹脂組成物に含有させる方法もあったが、この組成物を使用すると、成型品の摺動性は改善されるものの、一般にフッ素系樹脂は高価であること、またこれらの添加剤はポリアセタール樹脂や熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂との相溶性が悪いために、相分離が生じ易く、成型品表面に濡れや剥離が生じたり、成型時に金型からの剥離性が悪いので、金型汚染が生じるなどの問題点があった。

このため、本願出願人は、特開平 5 - 5 9 1 2 号公報では、ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂などに、特定の液状酸化変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が添加された成形用樹脂組成物を提案しており、また、特開平 1 1 - 5 9 1 2 号公報では、ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂などに、液状酸化変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が添加された成形用樹脂組成物を提案しており、さらに特開平 1 1 - 7 1 4 3 9 号公報では、ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂などに、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体に、カルボン酸系モノマーおよび／または水酸基含有エチレン性不飽和モノマーをグラフト重合させたグラフト変性共重合体が添加された成形用樹脂組成物を提案している。

これらの成型用樹脂組成物を用いると、摺動性の向上した成型品を得ることができると共に金型汚染が少なく、成型性に優れ、優れた摩擦摩耗特性を有する成型品を得ることができるが、さらに耐

衝撃性などの機械的強度の向上も要望されるようになった。

本発明は、ポリアセタール樹脂や熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂と、潤滑剤として使用される液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体との相溶性を改善することにより、上記の課題を解決し、金型汚染が少なく、成型性に優れ、優れた摩擦摩耗性特性を有し、かつ良好な耐衝撃性を示す樹脂組成物を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、

〔A〕ポリアセタール樹脂または熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂：100重量部と、

〔B〕(B-1)オレフィン系重合体を幹ポリマーとし、(B-2)1種以上のビニル化合物からなるビニル系(共)重合体成分がグラフト重合されたグラフト共重合体：0.1～20重量部と、

〔C〕エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとからなる共重合体であって、

(i)全構造単位のうち、エチレンから誘導される構造単位が20～80モル%の割合にあり、 α -オレフィンから誘導される構造単位が20～80モル%の割合にあり、

(ii)数平均分子量(M_n)が500～10000の範囲内であり、

(iii)重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で表された分子量分布(M_w/M_n)が1.2～3の範囲にあり、

(iv)流動点が20℃以下である

液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体：0.1～10重量部とを

含有することを特徴としている。

上記グラフト共重合体〔B〕が

ブタジエン含有ゴムの存在下で、ビニル芳香族化合物、シアン化ビニル化合物、および（メタ）アクリル酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のモノマーをグラフト共重合することにより得られるグラフト共重合体であることが好ましい。

また、熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂成分としては、ポリブチレンテレフタレートであることが好ましい。

上記液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕成分は、液状エチレン・プロピレン共重合体であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る樹脂組成物について具体的に説明する。

本発明に係る樹脂組成物では、上述したように特定の熱可塑性樹脂〔A〕と、特定の重合体成分からなるグラフト共重合体〔B〕と、特定の分子量および組成を有する液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕とを含有している。

まず、本発明に係る樹脂組成物を構成する各成分について具体的に説明する。

熱可塑性樹脂〔A〕

本発明で使用される熱可塑性樹脂〔A〕はポリアセタール樹脂または熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂から選ばれる。

(1) ポリアセタール樹脂

ポリアセタール樹脂は、ホルムアルデヒドを重付加して得られる重合体（ポリホルムアルデヒド）、あるいはトリオキサン（ホルムアルデヒドの環状三量体）を原料としてカチオン触媒の存在下に開環重合して得られる樹脂であり、ポリオキシメチレン鎖を主骨格とする樹脂である。このようなポリアセタール樹脂としては、ホモポリマータイプと、トリオキサンとエチレンオキサイドと共重合して得られるコポリマータイプが知られているが、本発明は、ホモポリマータイプ、コポリマータイプのどちらの樹脂を使用してもよい。このようなポリアセタール樹脂は市販されており、たとえば商品名ジュラコン（ポリプラスチックス（株））、テナック（旭化成工業（株））、ユピタール（三菱エンジニアリング（株））等を挙げることができ、本発明において好ましく用いることができる。

(2) 熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂

本発明で使用する熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂は、典型的には、芳香族ジカルボン酸とジオールとを重縮合させて得られる樹脂である。本発明においては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリシクロヘキサントレフタレートなどを用いることができ、特にポリブチレンテレフタレートが好ましい。

ポリブチレンテレフタレートは、1,4-ブタンジオールとテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルとの重縮合反応によって得られる熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂である。

このようなポリブチレンテレフタレート樹脂は市販されており、

たとえば商品名ジュラネックス（ポリプラスチック（株））、東レ P B T（東レ（株））、バロックス（日本ジーイープラスチック（株））等を挙げることができ、本発明において好ましく使用することができる。

本発明では、これらの熱可塑性樹脂を単独で使用してもよいが、2 種以上併用してもよい。

グラフト共重合体 [B]

次に、本発明の樹脂組成物に用いられるグラフト共重合体 [B] について説明する。

本発明の樹脂組成物に用いられるグラフト共重合体[B]は、(B-1) オレフィン系重合体を幹ポリマーとし、(B-2) 1 種以上のビニル化合物からなるビニル系（共）重合体部分がグラフト重合された共重合体である。

オレフィン系重合体(B-1)はエチレン、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、4-メチルペンテンー1、ヘキセンー1、ヘプテンー1、オクテンー1などのモノオレフィンやブタジエン、イソブレン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1, 6-ヘキサジエンなどのジエンモノマーなどの単独、もしくはこれらを主成分として含有する共重合体からなる部分であり、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体や、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、ポリブタジエンなどが挙げられる。この中でも本発明においてはポリブタジエンが好ましく用いることができ、同様にブタジエンを主成分として含有するブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-

アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリル酸アルキル共重合体などのゴム状重合体も本発明において好ましく用いることができる。

また、ビニル系（共）重合体部分（B-2）を構成するビニル化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、核ハロゲン化スチレン、 α -ビニルナフタレン、 β -ビニルナフタレン等のビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸デシル等のアクリル酸もしくはメタクリル酸の炭素数1～10のアルキルエステル化合物、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル化合物などが挙げられる。本発明におけるビニル系（共）重合体部分（B-2）は上記ビニル化合物の単独重合体もしくは2種以上の組み合わせによる共重合体である。

本発明におけるグラフト共重合体〔B〕は上記の幹ポリマーであるオレフィン系重合体部分（B-1）とグラフト鎖であるビニル系（共）重合体部分（B-2）とからなるグラフト共重合体であり、オレフィン系重合体（B-1）の存在下で、ビニル系（共）重合体部分（B-2）を構成するビニル化合物を、乳化重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重

合法など従来公知の重合方法を用いて（共）重合することによって得ることができる。

特に、本発明で使用されるグラフト共重合体〔B〕としては、ブタジエン含有ゴムの存在下で、ビニル芳香族化合物、シアン化ビニル化合物、および（メタ）アクリル酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種以上のモノマーをグラフト共重合することにより得られるグラフト共重合体であることが好ましい。

このようなグラフト共重合体〔B〕の好適な例としてはABS樹脂を挙げることができる。ABS樹脂はポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（NBR）、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）等のブタジエン系ゴム状重合体の存在下、上記の方法によりアクリロニトリルおよびスチレンを共重合することによって得られるグラフト共重合体である。

以上のようなグラフト共重合体〔B〕は、前記の熱可塑性樹脂〔A〕１００重量部に対して、０．１～２０重量部、好ましくは０．２～１５重量部、さらに好ましくは０．５～１０重量部の割合で用いられる。

グラフト共重合体〔B〕が上記の割合で熱可塑性樹脂〔A〕に配合されることにより、後述する液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕が樹脂〔A〕中において、相分離することなく、均一に分散するようになり、成型品を作製したときに、成型品表面の濡れ、剥離などの外観悪化や成型時の金型剥離性が向上しているため金型汚染がなく、成型加工性に優れ衝撃強度の低下が抑制された樹脂組成物を得ることができる。

液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 [C]

次に、本発明の樹脂組成物に用いられる液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 [C] (以下単に液状共重合体 [C] とともいう) について説明する。

本発明の樹脂組成物に用いられる液状共重合体 [C] は、エチレンと炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとからなる共重合体であり、常温 (25℃) で液体のものである。

全構造単位のうち、エチレンから誘導される構造単位 (以後、単にエチレン単位という) が 20 ~ 80 モル%、好ましくは 30 ~ 70 モル%、特に好ましくは 40 ~ 60 モル% の範囲からなり、 α -オレフィンから誘導される構造単位 (以後、単に α -オレフィン単位という) が 20 ~ 80 モル%、好ましくは 30 ~ 70 モル%、特に好ましくは 40 ~ 60 モル% の範囲からなる。

α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1 またはエイコセン-1 などの炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンを例示することができる。これらの中では、生産性などの面でプロピレンが最も好ましい。

このような液状共重合体 [C] は、本願出願人による特公平 2-1163 号公報に記載された方法によって製造することができる。具体的には、水素の共存下、一般式 $VO(OR)_nX_{3-n}$ または $VX_4(R$

は脂肪族系炭化水素基を表し、Xはハロゲン原子を表し、 $1 \leq n \leq 3$ である)で表される可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とから形成される触媒を使用して、液相中でエチレンと α -オレフィンとを共重合させるに際して、共重合を連続的に行うとともに、重合系におけるバナジウム化合物濃度を液相1リットル当たり0.3ミリモル以上とし、かつ重合系に供給するバナジウム化合物濃度の5倍以下の濃度となるように重合媒体を希釈して用いる方法である。

また、上記液状共重合体[C]には、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン単位および α -オレフィン単位の他に、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,6-ヘキサジエン等の非共役ジエンから誘導される構造単位を、少量含有していてもよい。この場合、エチレン単位と α -オレフィン単位の合計量は、全構成単位中に、90～100モル%、特には95～100モル%であることが好ましい。

さらに、液状共重合体[C]は、上記熱可塑性樹脂[A]およびグラフト共重合体[B]への分散性をより高めることを目的に、たとえば特開平11-71439号公報に記されているように、不飽和カルボン酸、その酸無水物、およびそのエステル、水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー、スチレン系炭化水素化合物などのモノマーがグラフト共重合させたものを用いることもできる。これらのグラフトモノマーのグラフト重合は、特公平2-1163号公報および特開平5-10588号公報に記載されているように、有機過酸化物などのラジカル開始剤を用いる公知の方法により行うことができる。

なお、本発明の目的を損なわないため液状共重合体〔C〕におけるグラフト重合部分は0～20重量%、好ましくは0～10重量%の割合にあることが望ましい。

本発明で使用される液状共重合体〔C〕の数平均分子量（ M_n ）は、500～10000の範囲内であり、好ましくは600～8000、より好ましくは700～6000の範囲である。

また、液状共重合体〔C〕の分子量分布（ M_w/M_n ）は1.2～3.0の範囲であり、好ましくは1.2～2.6、より好ましくは1.2～2.2の範囲にある。

上記数平均分子量 M_n 、分子量分布 M_w/M_n が上記範囲であるものは、上記樹脂組成物を混合または成形する際、加熱によって該液状共重合体〔C〕が蒸発することがなく、また良好な摺動特性を成型体に付与することができる。

また、液状共重合体〔C〕の流動点は20℃以下であり、好ましくは15℃以下、より好ましくは10℃以下にある。流動点が上記範囲にあることにより室温下において流動性を示す液状となり、通常使用条件下において良好な潤滑性を得ることができる。

このように、液状共重合体〔C〕の組成、分子量、分子量分布、流動点が、いずれも上記範囲にあるものを熱可塑性樹脂〔A〕に添加すると、摺動性、耐摩耗性、成型性等の諸特性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

なお、液状共重合体〔C〕の上記数平均分子量 M_n および M_w/M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、標準物質として単分散ポリスチレンを用い、溶媒としてテト

ラヒドロフラン（THF）を用いて測定されたものであり、従って M_n および M_w / M_n はポリスチレン換算値である。

上記液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕は、前記の熱可塑性樹脂〔A〕100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.2～8重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部の割合で用いられる。

樹脂組成物の調製

本発明に係る樹脂組成物は、上記熱可塑性樹脂〔A〕、上記グラフト共重合体〔B〕と上記液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕とを混合して調製される。混合方法としては、特に制限はなく、従来公知のいずれの混合方法も採用することができる。

たとえば、熱可塑性樹脂〔A〕を溶融し、グラフト共重合体〔B〕と上記液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕を混練することにより均一に分散混合することができる。混練手段としては、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、プラストミル等を用いることができる。なお混練温度、混練時間、その他の条件は使用する樹脂〔A〕、グラフト共重合体〔B〕および液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕の種類、さらには混合割合などによって適宜選択される。

本発明に係る樹脂組成物では、上記熱可塑性樹脂〔A〕、グラフト共重合体〔B〕および液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕が特定の割合で配合されており、液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕が熱可塑性樹脂〔A〕中において均一に分散されているので、表面の濡れ、剥離などの外観悪化や金

型汚染がなく、摺動性、耐摩耗性、成型加工性に優れる樹脂組成物となる。

上記のようにして得られた本発明の樹脂組成物は、種々の成型方法により成型品を得ることができる。本発明の樹脂組成物を用いて成型を行うと、成型時の金型汚れが少なく、また、成型品には表面剥離などが発生せず外観に優れた成型品を得ることができる。

また、得られる成型品は、摺動性、耐摩耗性、耐衝撃性等に優れており、本発明の樹脂組成物は、摺動性、耐摩耗性が要求される分野、たとえば歯車、回転軸、軸受け、スイッチ部などの材料として使用されるが、上記特性が要求されない用途への使用も可能である。

成型方法としては、押出成形方法、射出成型方法、真空形成方法、ブロー成型方法、圧縮成型方法、トランスファー成型方法、注型成型法等の、広く一般的に熱可塑性樹脂に用いられている成型方法を採用することができる。

本発明の成型用樹脂組成物には、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、帯電防止剤、核剤、着色剤、発泡剤、充填剤、補強剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

発明の効果

本発明の成型用樹脂組成物は、熱可塑性樹脂〔A〕に、液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕とともに、グラフト共重合体〔B〕が特定の割合で配合されているので、樹脂組成物中で、熱可塑性樹脂〔A〕と液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体〔C〕とが、相分離することなく、均一に分散するように

なり、成型品を作製したときに、成型品表面の濡れ、剥離などの外観悪化や成型時の金型剥離性が向上しているため金型汚染がなく、成型加工性に優れる樹脂組成物を得ることができる。

しかもこのような樹脂組成物は、摺動性、耐摩耗性、耐衝撃性に優れる成型品が製造可能である。

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例および比較例では以下に示す成分を使用した。

(1) 熱可塑性樹脂 [A]

熱可塑性樹脂としては、ポリアセタール樹脂 (POM) [ポリプラスチックス社製、商品名ジュラコンM90] およびポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT) [ポリプラスチックス社製、商品名ジュラネックス2002] を使用した。

(2) グラフト共重合体 [B]

グラフト共重合体としては、ABS (ポリブタジエンゴム-アクリロニトリル・スチレン共重合体 [重合体中に、ポリブタジエンゴム: 60重量%、アクリロニトリル: 10重量%の量で含む]) を使用した。

(3) エチレン・ α -オレフィン共重合体

液状エチレン・ α -オレフィン共重合体としては下記表1に示すものを使用した。

表 1

エチレン・プロピレン共重合体	エチレン構造単位の含量 (モル%)	プロピレン構造単位の含量 (モル%)	数平均分子量 (Mn)	分子量分布 (Mw/Mn)	流動点 (°C)
EP1	50	50	1340	1.39	-50
EP2	55	45	7730	1.86	-5
EP3	70	30	9890	1.82	15
EP4	70	30	44920	1.71	25°C以上

EP1～EP3は常温で液状、EP4は常温では液状ではなく固体

実施例 1 ～ 5

二軸押出機 TEM-35B [日本製鋼所製] を用いて表 2 の配合比で各成分を熔融混合し、得られたポリアセタール樹脂組成物を射出成型機 M-100A II-DM [名機製作所製] を用いて 200mm×200mm×3mm のシートに射出成形した。

(1)成型時の金型汚染性、(2)成型品の外観、(3)樹脂組成物中の分散状態、(4)成型品の摩擦特性について以下の方法により評価した。

[評価方法]

(1)金型汚染性

射出成型機により成形した後、金型表面に樹脂の残存などによる汚れが発生することなく成型できた場合には○、部分的に汚れのあった場合には△、全体に汚れが激しかった場合には×として評価した。

(2)成型品外観

射出成型機により成形したシート表面に荒れがなく、平滑な表面状態であった場合には○、部分的に剥離や液滴の飛散などがあった場合には△、全体に剥離や液滴の飛散が激しかった場合には×と評価した。

(3) 分散状態

得られた成型品の表面を切り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、液状エチレン・ α -オレフィン共重合体の分散粒径を測定した。

(4) 摩擦特性 (摩擦摩耗試験)

SUS / 樹脂間の動摩擦係数および摩耗量は JIS K 7 2 1 8 法に準じ、下記の条件により評価した。

相手材 : 機械構造用炭素鋼 S 4 5 C (JIS G 4051)

荷重 : 1 5 k g / c m²

摺動速度 : 0 . 2 m / s

試験時間 : 6 0 m i n

(5) 耐衝撃性

上記 (1) ~ (4) において使用した成形シートとは別に ASTM に規定されたノッチ付き試験片を成形し、ASTM D 2 5 6 法に準じて 2 3 °C におけるアイゾット衝撃強度を測定した。

結果を表 2 に示す。

比較例 1

グラフト共重合体と液状エチレン・ α -オレフィン共重合体を加えずに、ポリアセタール樹脂単独で成型品を作製し、実施例 1 と同様の方法で評価した。

結果を表 2 に示す。

比較例 2

液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様の方法で混合し、得られたポリアセター

ル樹脂組成物を成形し評価した。

結果を表 2 に示す。

比較例 3 および 4

A B S 樹脂を用いなかったこと以外は実施例 1 および 4 と同様の方法で混合し、得られたポリアセタール樹脂組成物を成形し、評価した。

結果を表 2 に示す。

比較例 5

液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の代わりに室温下で固形のエチレン・プロピレン共重合体 (E P 4) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で混合し、得られたポリアセタール樹脂組成物を成形し、評価した。

結果を表 2 に示す。

表 2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
樹脂組成物	[A]ポリアセタール樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	[B]グラフト共重合体	5	5	10	5	5		5			5
	[C]エチレン・ α -オレフィン共重合体	EP1	3	5	3				3		
		EP2				3				3	
		EP3				3					
		EP4									3
評価結果	金型汚染性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
	成型品外観	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
	分散粒径(μ m)	0.4~1.0	0.2~2.0	0.2~1.0	0.2~2.0	0.4~2.0	- *1	- *1	0.3~4.0	0.3~4.0	0.3~4.0
	動摩擦係数	0.1597	0.1721	0.1983	0.1594	0.1501	0.3174	0.3237	測定できず *2	0.1559	0.1602
	摩耗量(mg)	27.4	17.0	15.6	16.1	15.7	129.8	72.7	測定できず *2	64.8	74.0
	アイゾット衝撃強度(J/m)	115	108	118	100	104	120	110	79	81	100

*1:[C]成分を加えていないのでデータなし

*2:成型品の表面荒れのため測定できず

表 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 5 のようにポリアセタール

樹脂、ABS樹脂、液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が特定の割合で配合されることにより樹脂中における液状エチレン・ α -オレフィン共重合体合体の分散状態が良好となり、成型性、成型品外観に優れ、低摩擦係数、低摩耗量の摺動性に優れた成型品が得られることが示される。

ABS樹脂が含まれない場合（比較例3および4）には、成型性、外観が悪くなり、また著しく衝撃強度が低下するのに対して、ABS樹脂を含む場合には衝撃強度の低下が抑制されることが示される。特定の液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が含まれない場合（比較例2および5）には摺動特性が劣る結果（すなわち、摩擦係数が高かったり、摩耗量が多い）となる。

実施例 6 ～ 10

実施例1において、ポリアセタール樹脂の代わりにポリブチレンテレフタレートを用い、表3に記載の配合にした以外は実施例1と同様の方法で混合し、得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を成形し、実施例1と同様の評価を行った。

結果を表3に示す。

比較例 6

グラフト共重合体と液状エチレン・ α -オレフィン共重合体を加えずに、ポリブチレンテレフタレート樹脂単独で成型品を作製し、実施例6と同様の方法で評価を行った。

結果を表3に示す。

比較例 7

液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を用いなかった

こと以外は実施例 6 と同様の方法で樹脂組成物を調製し、得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物について、成型品を作製し、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。

結果を表 3 に示す。

比較例 8 および 9

A B S 樹脂を用いなかったこと以外は実施例 6 および 9 と同様の方法で樹脂組成物を調製し、得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物について、成型品を作製し、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。

結果を表 3 に示す。

比較例 10

液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の代わりに室温下で流動性を有しない固形のエチレン・プロピレン共重合体 (E P 4) を用いたこと以外は実施例 6 と同様にして樹脂組成物を調製し、得られたポリブチレンテレフタレート樹脂組成物について、成型品を作製し、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。

結果を表 3 に示す。

表 3

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
樹脂組成物	[A]ポリブチレンテレフタレート樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	[B]グラフト共重合体 (ABS)	5	5	10	5	5		5			5
	[C]エチレン・ α -オレフィン共重合体	EP1	3	5	3				3		
		EP2				3				3	
		EP3				3					
		EP4									3
評価結果	金型汚染性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○
	成型品外観	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
	分散粒径(μm)	0.2~1.0	0.2~2.0	0.2~1.0	0.2~3.0	0.2~3.5	-*1	-*1	0.2~5.0	0.4~7.0	1.0~10
	動摩擦係数	0.1442	0.1367	0.1991	0.1945	0.2012	0.3102	0.3355	0.1074	0.1390	0.2971
	摩耗量(mg)	2.6	2.4	2.0	2.8	3.2	22.4	12.5	1.4	2.1	10.3
	アイソット衝撃強度(J/m)	76	68	81	65	64	48	63	42	45	60

*1:[C]成分を加えていないのでデータなし

表 3 から明らかなように、実施例 6 ～ 10 のように、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ABS 樹脂、液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が特定の割合で配合されることにより、樹脂中における液状エチレン・ α -オレフィン共重合体の分散状態が良好となり、成型性、成型品外観に優れ、低摩擦係数、低摩耗量で摺動性に優れ、かつ耐衝撃性に優れた成型品が得られることが示される。

グラフト共重合体である ABS 樹脂が含まれない場合（比較例 8 および 9）では成型性、外観に問題が生じ、また衝撃強度が低下する結果となり、特定の液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が含まれない場合（比較例 7 および 10）では摺動特性が劣る結果となる。

請求の範囲

1. [A] ポリアセタール樹脂または熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂：100重量部と、

[B] (B-1)オレフィン系重合体を幹ポリマーとし、(B-2)1種以上のビニル化合物からなるビニル系(共)重合体成分がグラフト重合されたグラフト共重合体：0.1～20重量部と、

[C] エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとからなる共重合体であって、

(i)全構造単位のうち、エチレンから誘導される構造単位が20～80モル%の割合にあり、 α -オレフィンから誘導される構造単位が20～80モル%の割合にあり、

(ii)数平均分子量(M_n)が500～10000の範囲内であり、

(iii)重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で表された分子量分布(M_w/M_n)が1.2～3の範囲にあり、

(iv)流動点が20℃以下である

液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体：0.1～10重量部とを

含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

2. 上記グラフト共重合体[B]が、

ブタジエン含有ゴムの存在下で、ビニル芳香族化合物、シアン化ビニル化合物、および(メタ)アクリル酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のモノマーをグラフト共重合す

ることにより得られるグラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 上記グラフト共重合体 [B] が、ABS 樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

4. 熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂 [A] 成分がポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. 上記液状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 [C] 成分が液状エチレン・プロピレン共重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。